

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-098942

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

F01N 3/08
B01D 53/34
C01B 31/08
F01N 3/02

(21)Application number : 03-303889

(71)Applicant : HOKKAIDO REHABILI

(22)Date of filing : 24.10.1991

(72)Inventor : IKENAGA YOSHITAKA
OBATA TAKEJI

(30)Priority

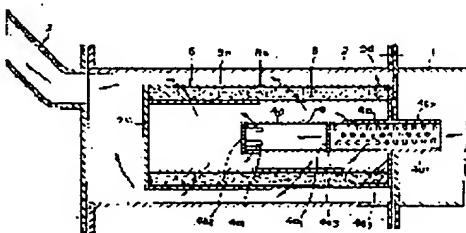
Priority number : 91 669917 Priority date : 15.03.1991 Priority country : US

(54) METHOD FOR PROCESSING EXHAUST GAS OF LIGHT OIL COMBUSTION EQUIPMENT, ACTIVE CARBON AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate SO₂, NO_x included in the exhaust gas of a diesel engine using light oil efficiently, and obtain active carbon and the manufacture thereof.

CONSTITUTION: An exhaust gas processing device is provided with a filter cylinder 5, which consists of a filter inner layer cylindrical part 5a, a filter outer layer cylindrical part 5b and the active carbon layers 6 filled in a space between each cylindrical part, and an exhaust gas leading and exhausting cylinder 4 provided inside of the filter inner layer cylindrical part 5a and having multiple narrow holes 4a2, 4a4. In this device, active carbon obtained by burning rejected tires is used. In this active carbon, since cross connecting grid difficult to be graphitized exists between carbon crystallite, adsorbing ability thereof is large.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3066145

[Date of registration] 12.05.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right] 12.05.2003

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98942

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 01 N 3/08		A 7910-3G		
B 01 D 53/34	1 3 2	Z 6953-4D		
C 01 B 31/08		Z 7003-4G		
F 01 N 3/02	3 0 1	G 7910-3G		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 6 頁)

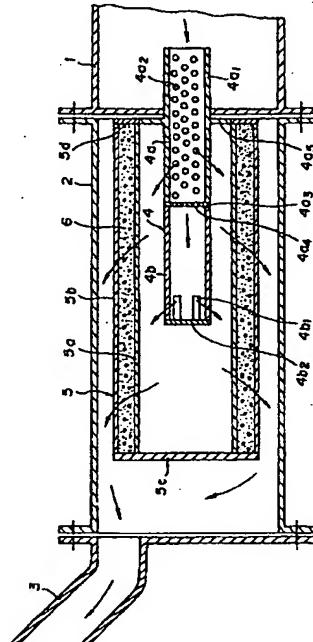
(21)出願番号	特願平3-303889	(71)出願人	391061635 社会福祉法人北海道リハビリー 北海道札幌市中央区西の里506番地
(22)出願日	平成3年(1991)10月24日	(72)発明者	池永 義啓 北海道札幌市中央区西の里506番地 社 会福祉法人 北海道リハビリー内
(31)優先権主張番号	07/669, 917	(72)発明者	小端 武治 北海道札幌市中央区西の里506番地 社 会福祉法人 北海道リハビリー内
(32)優先日	1991年3月15日	(74)代理人	弁理士 藤本 博光 (外2名)
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 軽油燃焼機器の排ガス処理、活性炭及びその製法

(57)【要約】

【目的】 軽油使用のディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるSO₂、NO_xを効率よく除去すること及び活性炭とその製法。

【構成】 フィルター内層筒部5aと、フィルター外層筒部5bと、これら各筒部間の空所に充填された活性炭層6とからなるフィルター筒5と、フィルター内層筒部5aの内腔に、多数の細孔4a₁、4a₂を有する排ガス導入兼排出筒4を設置した排ガス処理装置。こゝでは廃タイヤ燃焼により得られる活性炭を用い得る。炭素微結晶の間隙に、黒鉛化し難い交差連結格子の存在する吸着能の大きい活性炭。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軽油燃焼機器に連結されたマフラーと、該マフラーに取付けられ、多数のガス放出細孔を有する排ガス導入兼排出筒とフィルター筒を内装した排気筒と、該排気筒に連結された吐き出し筒とを備え、上記フィルター筒は、フィルター内層筒部と、フィルター外層筒部と、これら各筒部間の空所に充填された活性炭と、一端面を閉塞する盲板とからなり、上記フィルター内層筒部の内腔に上記排ガス導入兼排出筒が設置されていることを特徴とする軽油燃焼機器の排ガス処理装置。

【請求項2】 排ガス導入兼排出筒は、筒壁後端蓋に多数のガス通過用細空孔を穿設した多孔筒部と、先端部に複数のガス逃し孔を穿設すると共に閉塞板を設けた筒部とからなる請求項1記載の軽油燃焼機器の排ガス処理装置。

【請求項3】 該活性炭が廃タイヤ燃焼により得られたものである請求項1の処理装置。

【請求項4】 炭素微結晶の間隙に黒鉛化し難い交差連結格子が存在し、鉛筆硬度でB-6B、孔径が100-400オングストローム、比表面積が150-500m²/g、且つ、空孔容積が1.3-5.0ml/gである、不規則な配置の炭素微結晶及び難黒鉛化炭素からなることを特徴とする活性炭。

【請求項5】 CECが8-13である請求項4の活性炭。

【請求項6】 鉛筆硬度で2B-4B、孔径が200-350オングストローム、比表面積が200-400m²/g、及び空孔容積が1.4-3.0ml/gである請求項4の活性炭。

【請求項7】 CECが9-12である請求項6の活性炭。

【請求項8】 金属線を含む廃タイヤを400-900°Cで、酸素の存在下、及びCO₂及び水蒸気の存在下で燃焼せしめることを特徴とする活性炭の製法。

【請求項9】 金属線が廃タイヤの量の1/3以上の量で含まれている請求項8の製法。

【請求項10】 廃タイヤの燃焼により生成した活性炭を用い、軽油燃焼排ガス中の有害成分を吸着除去することを特徴とする軽油燃焼排ガス処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軽油燃焼機器の排ガス処理装置に関し、特に、非常用発電装置等に付属する軽油使用のディーゼルエンジンからの排ガス中に含まれるSO₂、NO_xの有害物質の除去方法及びそれに使用される装置に関するものである。更に本発明は、活性炭及びその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】軽油使用のディーゼルエンジンにおいて

10

は、従来、マフラーに連結される排ガス導入筒内に、銅系ゼオライトあるいは活性アルミナの触媒を設置し、この触媒のフィルター機能によってSO₂、NO_xを吸着除去していた。

【0003】活性炭は多孔性炭素質物質であって大きな比表面積と吸着能をもち、吸着剤として各種の目的に、広く利用されている。活性炭はガス、蒸気の吸着、溶媒の回収、ガスの精製、脱臭、廃水の処理、溶液の脱色、精製などに、更には触媒担体として用いられる。従来、活性炭は木材または褐炭を活性化剤、例えば、塩化亜鉛、リン酸などで処理し、次いで乾留することにより、又は木炭を水蒸気で活性化することにより製造されてきた。例えば、木炭、ココナツ殻、コール・チャーなどを十分に炭化し、水蒸気で高温処理する。又は、その活性炭を塩化亜鉛で浸漬、活性化し、繰いで高温焼成する。活性炭は通常800-1200m²/gの比表面積、0.2-2cm³/gの空孔容積、1-4nmの孔径を有する。活性炭は主として炭素、少量の水素、酸素及び無機成分から成る。その化学構造としては主としてグラファイトからなり、無定形で、表面にヒドロキシ基、キノン基などの官能基を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記の銅系ゼオライトあるいは活性アルミナの触媒は、空孔容積が小さく、SO₂、NO_xの吸着能力が低く、満足なものではなかった。本発明は、かかる課題に鑑みなされたもので、軽油使用のディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるSO₂、NO_xを効率よく除去しうる排ガス処理方法及び装置を提供することを目的とする。本発明は吸着能その他の諸性能がすぐれた活性炭を提供することを他の課題とする。本発明は、通常の出発物質ではなくて、廃棄処理に困る廃タイヤを用いて、すぐれた性質の活性炭を製造する方法を提供することを更に他の課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の目的を達成するために、廃タイヤの燃焼により生成した活性炭を用い、軽油燃焼排ガス中の有害成分を吸着除去する軽油燃焼排ガスの処理方法を提供するものである。この有害成分としてはSO₂、NO_xなどがある。

20

【0006】更に本発明は前記目的を達成するために軽油燃焼機器に連結されたマフラーと、該マフラーに取付けられ、多数のガス放出細孔を有する排ガス導入兼排出筒とフィルター筒を内装した排気筒と、該排気筒に連結された吐き出し筒とを備え、上記フィルター筒は、フィルター内層筒部（例えば、3mmメッシュの金属網からなる）と、フィルター外層筒部（例えば、2mmメッシュの金属網からなる）と、これら各筒部間の空所に充填された活性炭と、一端面を閉塞する盲板とからなり、上記フィルター内層筒部の内腔に上記排ガス導入兼排出筒を設置したことにある。そして、排ガス導入兼排出筒は、筒

30

壁に例えれば9mm径、後端蓋に例えれば3mm径の多数の細孔を穿設した多孔筒部と、先端部に複数のガス逃し孔を穿設すると共に閉塞板を設けた筒部とからなることが好ましい。使用する活性炭としては、各種のものが使用し得るが、好ましくは、廃タイヤ燃焼により生成する活性炭を使用する。例えば、本発明者等の発明にかかる特開平1-127812号で得られた活性炭を用いることでもできる。また、後記のごとき特定の構造、特性を有する活性炭を使用することも有効である。

【0007】

【作用】軽油燃焼機器からの排ガスは、マフラーを通して排ガス導入兼排出筒に入り、そしてこの排出筒の多孔筒部の細孔および筒部のガス逃し孔から出た排ガスはフィルター内層筒部の3mmメッシュの金属網を通過して活性炭層へ拡散する。この一次のSO₂、NOxの吸着処理が行われた排ガスはフィルター外層筒部の2mmメッシュの金属網を通過して排気筒へ出るが、この際、一次処理を受けなかったSO₂、NOxは2mmメッシュの金属網の通過を阻止されて活性炭中で二次の吸着処理が行われる。そして、フィルター外層筒部より排気筒へ出た排ガスは、SO₂、NOxの各濃度の低いものとなる。

【0008】

【実施例】本発明の実施例を図面を参照して説明する。図1に示すように、1はマフラーにして、その一端を図示しない軽油使用のディーゼルエンジンからの煙道に連結し、他端を排気筒2の一端に連結してあり、排気筒2の他端には吐き出し筒3が連結されている。なお、上記マフラー1、排気筒2、吐き出し筒3は、それぞれのフランジをボルト・ナットにより締着されている。4は金属製の排ガス導入兼排出筒で、前端(図1で右方)を開口し、筒壁4a、に9mm径の多数の細孔4a、を穿設すると共に後端蓋4a、(図1で左方)に3mm径の多数の細孔4a、を穿設した多孔筒部4aと、上記後端蓋4a、に前端が接続され、後端部筒壁に複数(例えば、4個)のガス逃し孔4b、を穿設すると共に後端に閉塞板4b、を有する筒部4bとから構成されている。そして、上記多孔筒部4aは、その長手方向のほぼ中央部にフランジ4a、が形成され、該フランジ4a、がマフラー1の

フランジに取付けられている(例えは、ボルト・ナット締着)。

【0009】5はフィルター筒にして、3mmメッシュの金属網(例えは、ステンレス鋼)からなるフィルター内層筒部5aと、2mmメッシュの金属網(例えは、ステンレス鋼)からなるフィルター外層筒部5bと、これら内外の各筒部5a、5b間の空所に充填した活性炭層6と、後端を閉塞する盲板5c(例えは、ステンレス鋼)と、内外両筒部5a、5bおよび活性炭層6を支持する

20 前端側の環状枠板5dとから構成されている。そして、フィルター筒5は、環状枠板5dを上記多孔筒部4aに形成されているフランジ4a、に着脱可能に嵌合されている。

【0010】上記構成の排ガス処理装置は、ディーゼルエンジンからマフラー1に入った排ガスは、矢印に示すように排ガス導入兼排出筒4の多孔筒部4a内に流入し、その一部は9mm径の細孔4a、より放出してフィルター筒5のフィルター内層筒部5aを通って活性炭層6内へ拡散する。

【0011】また、他的一部は、3mm径の細孔4a、から大きな流速をもって筒部4b内に流入し、閉塞板4b、に当ってガス逃し孔4b、より放出してフィルター内層筒部5aを通って活性炭層6内へ拡散するが、その際、拡散速度の大きいことにより(筒部4b内への流入速度が大きいことに伴う)、さきに拡散した排ガス(細孔4a、よりの排ガス)の拡散を助長する。

【0012】活性炭層6内に拡散した排ガスは、SO₂、NOxを吸着処理されてフィルター外層筒部5bを通って排気筒2内へ放出する(一次処理)。そして、

30 一次処理を受けなかったSO₂、NOxは、フィルター外層筒部5bの2mmメッシュの金属網の通過を阻止され、活性炭によって二次の吸着処理が行われ、排気筒2内へ放出する排ガスはSO₂、NOxの各濃度の低いものとなる。そして、排気筒2を出た排ガスは吐き出し筒3より大気中へ放出される。

【0013】次に、排ガス処理の比較実験データ(3mm径の活性炭を使用)を表1に示す。

【表1】

	フィルター筒		SO ₂ 濃度		NO ₂ 濃度	
	内層メッシュ (mm)	外層メッシュ (mm)	生成時 42p.p.m.	減少率 (%)	生成時 59p.p.m.	減少率 (%)
試 1	4	1	28	33	30	49
試 2	1	2	34	20	33	44
試 3	2	4	27	35	39	33
本発明	3	2	25	40	24	60

表1より、フィルター筒5のフィルター内層筒部5aのメッシュが3mm、外層筒部5bのメッシュが2mmのものがSO₂、NO₂の吸着能力に最も優れていることが分かる。

【0014】本発明は、また炭素微結晶の間際に黒鉛化し難い交差連結格子が存在し、鉛筆硬度でB-6B、孔径が100-400オングストローム、比表面積が150-500m²/g、且つ、空孔容積が1.3-5.0ml/gである、不規則な配置の炭素微結晶及び難黒鉛化炭素からなることを特徴とする活性炭を提供するものである。本発明の活性炭は好ましくは、鉛筆硬度で2B-4B、孔径が200-350オングストローム、比表面積が200-400m²/g、孔容積が1.4-3.0ml/gである。また、好ましくはCEC(塩基置換量)が、8-13、好適には9-12である。

【0015】上記CECは塩基を置換して得る能力を示*30

	本発明の活性炭	市販の活性炭
鉛筆硬度	B-6B	H
孔径	100-400 オングストローム	23.5-32.7オングストローム
比表面積	150-500 m ² /g	900-1010m ² /g
空孔容積	1.3-5.0 ml/g	0.60-1.17ml/g
CEC	8-13	1-7

上記表から明らかなように、本発明の活性炭は市販の活性炭に比し、硬度が低く、孔径が大きく、空孔容積が大きい。そして、大きい粒子、分子を吸着できる。この電子顕微鏡写真的構造からみて、本発明の活性炭は、その比表面積が小さいので、脱臭、脱色はできないように思われるが、驚くべきことに、優れた脱臭、脱色作用を示す。これは大孔径及び大きい空孔容積によるものと思われる。

【0017】本発明の活性炭と、市販の活性炭とを吸着性について更に比較すると次のとおりである。

a. 本発明の活性炭

油： 吸着する

かび： 吸着する

*す。肥料成分は塩基であるので、CECが大きい程、肥料成分が吸着される量が大きい。即ち、本発明の活性炭を土壤と混合したとき、この活性炭は土壤として機能することができる。この活性炭のCECは非常に大きいので大量の肥料成分を吸着することができる。その単位は20ミリグラム当量(ME)であって、例えば、CEC 20ミリグラム当量ということは、100gの土壤が20ミリグラム当量の塩基(肥料成分)をつかむことができるということを意味する。本発明の活性炭のCECは下記の表から明らかなように市販の活性炭のCECよりも大きい。

【0016】図2は本発明の活性炭の電子顕微鏡写真を示す。倍率は1000倍である。これは大きい孔径、大きい空孔容積及び不規則配置を示している。下表は本発明の活性炭と市販の活性炭とを比較するものである。

※アンモニア臭： 吸着する
脱臭速度： 非常に速い
脱色(メチレンブルー)： 非常に速い

40 b. 市販の活性炭
油： 吸着しない
かび： 吸着しない
アンモニア臭： 吸着困難
脱臭速度： ゆっくり、長く吸着する
脱色(メチレンブルー)： 普通
廃タイヤの燃焼で本発明の活性炭をつくった場合には、例えば、次の成分を含み、また、次のようなpH値を示す。

成 分	重 量 %
-----	-------

水分	0. 43-0. 61
炭素 (C)	53. 8-62. 9
全窒素 (T-N)	0. 244-0. 293
リン酸 (P ₂ O ₅)	0. 584-0. 611
カリウム (K ₂ O)	0. 525-0. 574
カルシウム (CaO)	4. 62-4. 69
マグネシウム (MgO)	0. 665-0. 670
硫黄 (S)	0. 31-0. 37
揮発分 (大部分)	残り
炭素比 (C/N)	220 - 226
pH (H ₂ O)	10. 15-10. 44

この活性炭は軟かい（低鉛筆硬度）が、結合力に関連する炭素比 (C/N) は約 200 にも達する高さがあるので、その構造強度は高い。市販の活性炭の炭素比は約 70 である。

【0018】本発明の活性炭は各種物質を吸着するのに用いることができる。例えば、キノリン銅 [ビス (キノリン-8-オレート) 銅] 水溶液のような農業用薬剤の吸着、処理に用いられる。310 mg/1 のキノリン銅が含まれ、活性炭の粒径が 1 mm 以下、及び 2 mm 以下のものが用いられた場合は、処理後のキノリン銅の含有量は、夫々 0. 072 mg/1 及び 0. 13 mg/1 であった。

【0019】本発明の活性炭は、浄水におけるトリハロメタンの除去、ミネラルアイスの精製、合成樹脂剤としてのフェノールの除去などにも有効に用いることができる。

【0020】本発明は更に、廃タイヤを特定条件下で燃焼して、活性炭を製造する方法を提供するものである。即ち、金属線を含む廃タイヤを 400-900°C、好ましくは、700-800°C、で、酸素の存在下、及び CO₂ 及び水蒸気の存在下で燃焼させることによって製造することができる。金属線としては、例えば、鋼線、珪素鋼線などがある。この廃タイヤ燃焼用の空気は好ましくは高湿度、例えば、相対湿度が少なくとも 60%、であり、必要に応じ、燃焼雰囲気中に水を適宜な手段で添加する。

【0021】活性炭生成後、金属線破片を除去、例えば、磁石を用いて除去し、次いで、得られた活性炭粒をフリイにかけ所望の粒径範囲の粒子を得ることができる。従って、この方法によるときは活性炭をビレット化しなくとも所望の粒度のものが得られる。勿論、必要に応じ、所望粒径より小さいものをペレット化して所望粒径とすることは差支えない。この製法は、従来の空気（酸素）の不存在下、炭素含有材料を強熱して乾留し、次いで活性水素を添加することによる活性炭の製法、又は炭素質材料を十分に炭素化し、次いで得られた炭素を水蒸気、又は化学薬品で処理する活性炭の製法とは全く異なるものである。

【0022】優れた諸性質を有する活性炭、特に前記本

発明の特定の構造、特性を有する活性炭、を一工程で製造できる、上記廃タイヤからの製造法のメカニズムは明らかではない。本発明は如何なる特定の理論によって、拘束、制限されることを望むものではないが、このメカニズムは、次のように考えることができるものと思われる。即ち、燃焼中にその金属線（細い金属燃り線）が碎けて破片となり、廃タイヤ材料中にはばらまかれ、触媒的に又は物理的に該材料に作用し、更に燃焼雰囲気中に存在する CO₂ 及び水が同時に、この炭素質材料を活性化する。

【0023】金属線の量は好ましくは、廃タイヤの全重量の少なくとも 1/3 である。金属線の量がこの 1/3 より少ないと、得られる吸着能力は低下する。更に好ましくは、金属線の量は、廃タイヤの全重量の約 4/10 ないし約 6/10 である。

【0024】

【発明の効果】

(1) 本発明は、発電用ディーゼルエンジン等の軽油燃焼機器の排ガス処理において、SO₂ 及び NO_x の吸着処理を有効に行なうことができ、大気汚染防止に機能する。

(2) 本発明の特定の構造、特性を有する活性炭は下記の諸効果の少なくとも一部を奏するものである。

i) 大きい空孔容積を有するので、硫黄成分、窒素成分が早い速度で吸着され、また、SO₂ 及び NO_x の分子構造に対応して短時間内に吸着が行われる。

ii) 酸性雨の有害成分の 80% は SO₂、及び 20% は NO_x であり、これを吸着することができる。

30 iii) CEC が従来市販のものより大きいので、SO₂ 及び NO_x を吸着した後の活性炭を泥炭に混ぜて、それと牛糞、豚糞、鶏糞に混ぜて匂を消して堆肥として使うことができる。

iv) 土壌と混ぜて土壌改良剤として用いることができる。例えば、酸性土壌水を中和できるので、石灰や溶成リン肥を用いる必要はない。CEC が高いので、肥料の保持が良好である。

v) 硫黄成分、窒素成分を吸着した活性炭は土壌改良剤として使用でき、硫黄成分、窒素成分は肥料として働らく。

(3) 廃タイヤ燃焼による活性炭の製造においては、便宜のサイズの活性炭粒が最初から得られ、又、空気除去のための水中浸漬操作は行なわなくてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の軽油燃焼機器の排ガス処理装置の実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の特定の構造を有する活性炭粒子構造の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

1 マフラー

2 排気筒

3 吐き出し筒

* 4 排ガス導入兼排出筒

4 a 多孔筒部

4 a₁, 4 a₂ 細孔

4 b 筒部

4 b₁ ガス逃し孔

5 フィルター筒

5 a フィルター内層筒部

5 b フィルター外層筒部

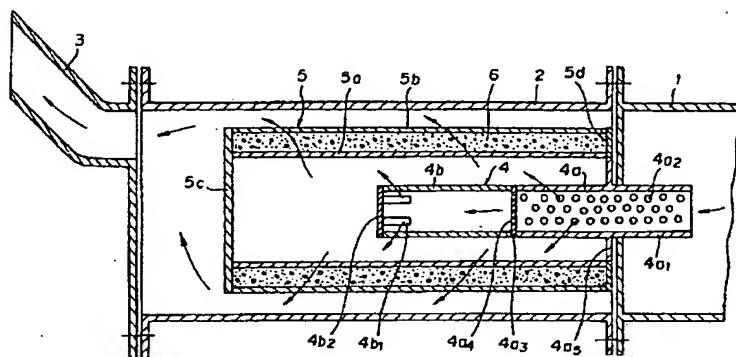
5 c 盲板

10 5 d 環状枠板

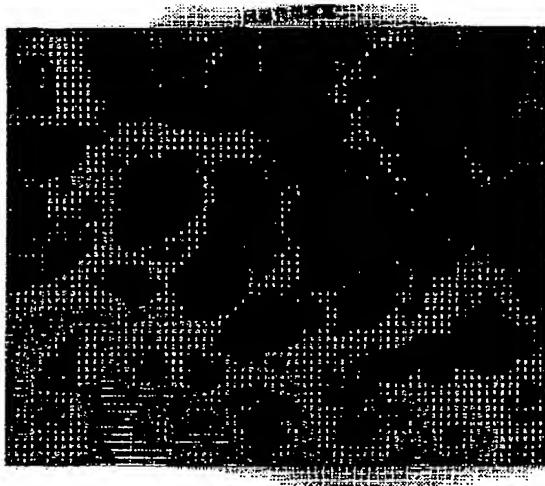
6 活性炭層

*

【図1】



【図2】



等